

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001903

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-039166  
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

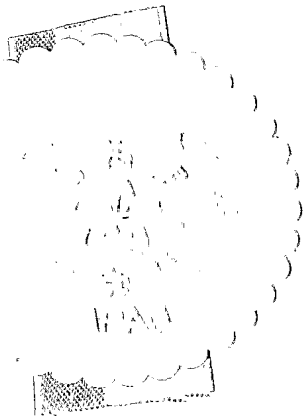
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 6 ]

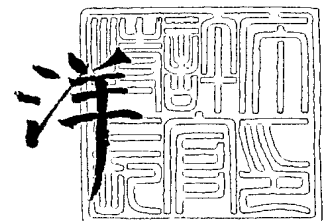
出   願   人            三井化学株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   3 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0003003  
【提出日】 平成16年 2月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 松木 智昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 小野木 隆行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 影山 文雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005887  
    【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
    【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005278  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

乳酸系樹脂 (A) 40～100重量部、ポリオレフィン樹脂 (B) 0～60重量部 (ただし、(A) と (B) の合計を 100重量部とする) およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体 (C) 0.1～50重量部を含んでなることを特徴とする樹脂組成物 (D)。

**【請求項 2】**

前記共重合体 (C) がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体である、請求項 1 記載の樹脂組成物 (D)。

**【請求項 3】**

前記共重合体 (C) がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体である、請求項 1 に記載の樹脂組成物 (D)。

**【請求項 4】**

請求項 1 記載の樹脂組成物 (D) からえられるアイゾット衝撃強度が 100 J/m 以上と等価である成形物 (E)。

【書類名】明細書

【発明の名称】共重合体を含む乳酸系樹脂組成物、およびその成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）およびアクリル単位とエチレン単位を主たる構成成分とする共重合体（C）を含んでなる樹脂組成物（D）、および該樹脂組成物から得られる、衝撃強度の優れた成形物（E）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視される結果、脂肪族ポリエステルなどの生分解性樹脂・植物を原料として合成する樹脂の研究開発が活発に行われている。特に、乳酸系樹脂は融点が160～180℃と十分に高く、また熔融成形可能であることから、実用上優れた生分解性・植物由来ポリマーとして大いに期待されている。しかし、例えば乳酸系樹脂はその剛直な分子構造のために、衝撃強度が劣り脆いという欠点があり、これら乳酸系樹脂の改良が望まれている。

【0003】

この問題を改良するために、例えば特許文献1にはポリ乳酸樹脂に変性オレフィンを添加する方法が開示されている。特許文献2では軟質性の他の脂肪族ポリエステルとポリ乳酸との共重合体を添加する方法が開示されている。また、非特許文献1では脂肪族ポリエステルであるポリイブシロンカプロラク톤を添加する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法による衝撃強度の向上は十分ではなく、衝撃強度を改良する改質剤を多量に添加する必要があるために成形性や耐熱性が低下するという問題があった。

【0004】

ところで、樹脂の衝撃強度を改良する方法としては、軟質性のゴムを樹脂中に分散させる方法が広く知られている。樹脂中に分散させたゴムの粒子系を数 $\mu\text{m}$ 程度以下とすることが衝撃強度の改良に有効であることが知られている。しかしながら、一般に二種の高分子は互いに相溶しがたいため、樹脂に添加したゴムの粒子径は非常に大きなものとなり、衝撃強度も改良されない。そこで二種の高分子の相溶性を改善するような相溶化剤を添加し、異種高分子間の界面張力を低下させることにより、ゴムの分散状態を大きく改良することができる。

【0005】

ゴムの分散状態を改善させる相溶化剤としては、相溶化させたい二種の高分子をそれぞれブロックとして持つものが効果が優れるとされ、非特許文献2にはポリ乳酸とポリエチレンのブロック重合体をポリ乳酸と直鎖状低密度ポリエチレンのブレンド物に添加することにより、ポリ乳酸の衝撃強度が大幅に向上することが記載されている。しかしながら、ポリ乳酸とポリエチレンのブロック体は重合方法が煩雑でコスト高になりやすいなどの欠点があった。

【0006】

また、微分散させるゴムと樹脂との相溶性を向上させることにより、ゴムを樹脂中に微分散させることができる。ゴムと樹脂との相溶性を向上させる方法の一つとして、ゴムに樹脂と相溶性の良い部位を付加させる方法がある。例えば、非特許文献3にはゴム補強ポリスチレン（HIPS）ではゴムにスチレンをグラフトさせてスチレン系樹脂中に分散させることにより、衝撃強度が向上することが記載されている。しかしながら、スチレン系樹脂のようなビニル系のポリマーと異なり、乳酸系樹脂のようなエステル縮合系のポリマーでは、衝撃強度の改良に有効なゴムとのブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体の製造が困難であった。

【特許文献1】特開平9-316310号公報

【特許文献2】特開平11-124495号広報

【非特許文献1】MACROMOLECULAR CHEMICAL PHYSICS  
S 197巻 1503-1523項

【非特許文献2】 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 89巻 3757-3768項

【非特許文献3】 ポリマーABCハンドブック 高分子学会 高分子ABC研究会編 372-379項

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

解決しようとする課題は、乳酸系樹脂が本来有している剛性を損なわずに衝撃強度を改良する樹脂組成物、およびその成形品を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体(C)を含む樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物から得られる耐衝撃性の優れた成形物(E)が上記の課題を解決する優れた特性を有することを見出し、本発明に到達した。

【0009】

本発明は、以下により特定される。

(1) 乳酸系樹脂(A) 40～100重量部、ポリオレフィン樹脂(B) 0～60重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体(C) 0.1～50重量部を含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)である。

(2) 前記共重合体(C)がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である樹脂組成物(D)である。

(3) 前記共重合体(C)がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体を含んでなる樹脂組成物(D)である。

(4) 請求項1記載の樹脂組成物(D)からえられるアイゾット衝撃強度が100J/m以上と等価である成形物(E)である。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、乳酸系樹脂が本来有している剛性を損なわずに衝撃強度を改良する樹脂組成物、およびその成形品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔乳酸系樹脂〕

本発明において、乳酸系樹脂(A)とは、L-乳酸及び／またはD-乳酸を主たる構成成分とする重合体およびそれを主成分とする重合体組成物を意味するものであり、乳酸単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは75モル%以上含有する重合体を主成分とする重合体組成物をいう。乳酸の重縮合や乳酸の環状二量体であるラクチドの開環重合によって合成され、該重合体の性質を著しく損なわない範囲で乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されたもの、他の樹脂、添加剤等が混合された組成物でもよい。

【0012】

乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸(例えば、グリコール酸、カプロン酸等)、脂肪族多価アルコール(例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等)や脂肪族多価カルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸等)、が挙げられる。乳

酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の二官能以上等の多価アルコール、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等が共重合されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

#### 【0013】

また、乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは5万以上100万以下であり、より好ましい分子量の範囲は10万以上50万以下である。この分子量範囲で、耐衝撃性、強度、成形性、加工性が良好である。

#### 【0014】

##### [ポリオレフィン樹脂]

本発明で使用するポリオレフィン樹脂(B)とは、炭素原子数が2~20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が2~20のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであっても良く、共重合体である場合には、その構造もランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

#### 【0015】

炭素原子数が2~20のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ジエンなどが挙げられる。直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10のものが挙げられる。

#### 【0016】

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数が3~20、好ましくは5~15のものが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、および $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

#### 【0017】

共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4~20、好ましくは4~10のものが挙げられる。非共役ジエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン(DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン

、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの炭素原子数 5～20、好ましくは 5～10 のものが挙げられる。

#### 【0018】

また、乳酸系樹脂 (A) および共重合体 (C) を含んでなるポリオレフィン樹脂 (B) の添加量や種類を適切に選択することにより、耐衝撃性や剛性、耐熱性その他の物性とのバランスを取ることができる。より衝撃強度を向上させるためにはポリオレフィン樹脂として非晶性または結晶性が低く、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が低いものを選ぶことが良く、耐衝撃性と耐熱性のバランスをとるためには、ポリオレフィン樹脂として結晶性が高い、もしくはガラス転移点の高いものを選ぶことが良い。衝撃強度を改良する成分として好ましくはポリオレフィン樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下、より好ましくは  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる樹脂がよい。ポリオレフィン樹脂 (B) の添加量が増加すると衝撃強度が向上するものの剛性や耐熱性が低下する。乳酸系樹脂 (A) とポリオレフィン樹脂 (B) の合計を 100 重量部としたときに、好ましくは乳酸系樹脂 (A) の含有量が 100 重量部以下 40 重量部以上であり、ポリオレフィン樹脂 (B) の含有量が 0 重量部以上 60 重量部以下であり、さらに好ましくは乳酸系樹脂 (A) の含有量が 100 重量部以下 60 重量部以上であり、ポリオレフィン樹脂 (B) の含有量が 0 重量部以上 40 重量部以下である。

#### 【0019】

また、前記オレフィン樹脂 (B) としては、デカリン中  $135^{\circ}\text{C}$  で測定した極限粘度 ( $[\eta]$ ) は  $0.01 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 1.0 \text{ dl/g}$  である。

#### 【0020】

##### [共重合体]

本発明において共重合体 (C) とは、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。アクリル単位を構成成分として含むセグメントにおいては、アクリル単位を少なくとも 50 mol % 以上含むことが必要であり、75 mol % 以上含有することが好ましい。アクリル単位としては、アクリル酸単位が好ましく、好適例としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができる。これらの構成成分が複数含まれていてもよい。

#### 【0021】

また、本発明で使用する「エチレン系ポリオレフィン」なる言葉は、重合体構成単位としてエチレン単位が少なくとも 1 mol % 以上含有されるポリオレフィンを意味し、エチレンが 1 mol % 以上共重合されていれば、ポリオレフィン樹脂において説明したモノマーを二つ以上の選択して共重合しても良く、共重合体である場合には、その構造はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

#### 【0022】

また、共重合体 (C) の構造はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとがランダムブロック共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとってもよく、何ら制限はない。

#### 【0023】

また、共重合体 (C) 中のアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとの共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化 1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、 $120^{\circ}\text{C}$  でプロトン NMR スペクトルを測定することにより知ることができる。共重合体 (C) の組成は目的に応じて適切に変更することができる。組成はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとの重量比が好ましくは  $10/90 \sim 90/10$ 、



より好ましくは20/80~80/20である。

【0024】

共重合体(C)の分子量は、公知の方法で測定することができる。例えば、1, 2-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定できる。

【0025】

また、共重合体(C)の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量を知ることができる。例えば、共重合体の重量平均分子量が4万であり、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとの組成比が重量比で1:1である場合、アクリル単位を構成成分として含むセグメントの重量平均分子量は2万であり、エチレン系ポリオレフィンセグメントの重量平均分子量は2万である。共重合体(C)の重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは2000以上20万以下、より好ましくは1万以上10万以下である。

【0026】

共重合体(C)の含有量は目的に応じて適切に変更できる。乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)からなる樹脂組成物(D)に対して、共重合体(C)の添加量が増大するとポリオレフィン樹脂の分散性および衝撃強度が向上する。共重合体(C)の添加量として乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)の合計量を100重量部としたとき、好ましくは0.1重量部以上50重量部以下であり、より好ましくは0.3重量部以上40重量部以下であり、さらに好ましくは0.5重量部以上30重量部以下である。乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)を両方含むものに共重合体(C)を添加する場合においては、乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)の合計を100重量部として、共重合体(C)の添加量は特に好ましくは、0.3~15重量部であり、さらに特に好ましくは0.5~10重量部である。乳酸系樹脂(A)のみに共重合体(C)を添加する場合においては、共重合体(C)の添加量は特に好ましくは1~50重量部であり、さらに特に好ましくは5~40重量部である。

【0027】

本発明にかかる共重合体(C)がアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとが共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造を有する共重合体を含んでいるかどうかは、例えば得られたポリマーの分子量、有機溶媒への溶解度、または、分光学的解析によって判断することができる。すなわち、本発明の方法で得られる共重合体の分子量が、ラクチドまたは乳酸の重合時に使用した末端官能性ポリオレフィンや変性ポリオレフィンの分子量に対して高い値を示すこと、本発明の方法で得られる共重合体を示す有機溶媒への溶解挙動が、ポリ乳酸系樹脂や使用したポリオレフィンの有機溶媒への溶解挙動とは異なっていること、または、本発明の方法で得られる共重合体の末端構造を核磁気共鳴スペクトル(NMR)で解析して、ポリオレフィンセグメントとアクリル単位を構成成分として含むセグメントとの化学的結合に由来するピークを検出することによって目的とするブロック共重合体が製造できたものと判断することができる。

【0028】

[添加物]

本発明に係る樹脂組成物(D)に対しては、目的に応じて他の樹脂や各種添加剤を添加する事ができる。添加する他の樹脂としては、例えば熱可塑性のものとして、ポリオレフィン、ビニル系樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミドなどなどが挙げられる。また熱硬化性ものとして、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または二種以上を含有させることができる。

【0029】

本発明に係る樹脂組成物(D)からなる成形物(E)には、目的(例えば成形性、二次加工

性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性、難燃性等の向上) に応じて各種添加剤(可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、染料、核化剤、滑剤、天然物等)を添加することができる。例えば、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤(脂肪族カルボン酸アミド類)を添加することもできる。

#### 【0030】

無機添加剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカや炭酸カルシウムが好適である。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。また、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク等が挙げられる。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。

#### 【0031】

##### [樹脂組成物の製造]

本発明は、乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)およびアクリル単位とエチレン単位を主たる構成成分とする共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物、および以上の樹脂組成物に対してさらに必要に応じて他の改質剤を添加した組成物を製造する方法については通常熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を製造する場合の公知の製造方法を適宜採用することができるが、例えば、高速攪拌機、又は、低速攪拌機等を用いて予め均一に混合した後、樹脂の融点以上において十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法、熔融時に混合混練する方法や、溶液中で混合した後溶媒を除く方法などを採用することができる。

#### 【0032】

該樹脂組成物(D)の製造は、成形体の成形前に行っても良いし、製造と成形を同時に行ってもよい。成形前に該樹脂組成物を製造する場合、樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

#### 【0033】

##### [樹脂組成物(D)の成形物]

以下に、本発明に係る乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)からえられる成形物(E)の製造方法は公知公用の方法を用いることができる。たとえば、以下のような方法を用いて製造することができる。

(1) 押出成形 押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形することにより、フィルムやシートを成形することができる。

(2) 射出成形 射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを熔融軟化させて金型に充填し、成形サイクル20~90秒で成形物が得られる。

(3) ブロー成形(射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形)

たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で熔融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で再加熱した後、一定温度に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

(4) 真空成形・真空圧空成形 上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、一定温度に保持された金型内で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

(5) 積層体成形 積層体成形においては、上記(1)の押出成形の方法で得たフィルムやシートを他の基材と接着剤や熱でラミネーションする方法や、上記(1)の押出成形の方法と同様の方法でTダイから熔融樹脂を直接、紙、金属、プラスチックなどの基材上へ押出す押出ラミネーション法、本発明の樹脂組成物などを別の押出機で各々熔融し、ダイヘッドで合流させて同時に押し出す共押出法、これらを組み合わせた共押出ラミネーション

などの方法で積層成形体を得ることができる。

(6) テープヤーン成形テープヤーン成形においては、上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを特定の幅にスリットし、60℃～140℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～160℃の温度範囲で熱固定することで成形物を成形することができる。

(7) 糸成形糸成形においては、押出機を用い150～240℃の温度で熔融させ紡糸口金から吐出させる熔融紡糸法により糸を得ることができる。所望によっては60℃～100℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～140℃の温度範囲で熱固定することで糸を成形することができる。

(8) 不織布成形不織布成形においては、スパンボンド法またはメルトブローン法により成形体を成形することができる。スパンボンド法では、上記(7)の糸成形と同様の方法で、多孔の紡糸口金を通し熔融紡糸し、紡糸口金の下部に設置したエアーサックを用いて延伸しウェブを形成し、捕集面に堆積させ、さらにこれをエンボスロールと平滑ロールにて圧着、熱融着させることで不織布を得ることができる。メルトブローン法では、多孔の紡糸口金を通し吐出された熔融樹脂が加熱気体吹出口から吹き出される高速度の加熱気体と接触して微細なファイバーに繊維化され、さらに移動支持体上に堆積されることで不織布を得ることができる。

#### 【0034】

本発明に係る乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)により、単なるポリオレフィンとポリ乳酸系樹脂のみが混合されただけの樹脂組成物より耐衝撃性の優れた成形物が提供される。該成形物はアイゾット衝撃強度が100 J/m以上、好ましくは130 J/m以上であり、さらに好ましくは150 J/m以上であり、従来のポリ乳酸では実用上不十分であった分野に適用することができる。本発明においてアイゾット衝撃強度とは、ASTMD 256に準じて測定した23℃、ノッチ付きのアイゾット衝撃強度をいう。

#### 【0035】

##### [樹脂組成物の用途]

本発明の樹脂組成物(D)は、上述した種々の成形加工方法により成形することができる、特に限定されることなく様々な用途に好適に使用することができる。また、これらの成形品は、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品および日用品、各種フィルム、通気性フィルムやシート、一般産業用途及びレクリエーション用途に好適な発泡体、糸やテキスタイル、医療又は衛生用品、などの各種用途に利用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下に、実施例を示し、本発明の内容を詳細に説明するが、本発明はこの方法に制限されるものではない。

#### 【0037】

##### [調製例1]

(末端水酸基含有ポリエチレンの製造)

ジムロートを取り付けた2 Lガラス製重合器を十分に窒素置換し、トルエン1700 mLを入れ、窒素ガス(30 L/h)を流通させながら、攪拌条件(600 rpm)で45℃まで昇温した。次いで、トリエチルアルミニウム13.1 mL、アリアルアルコール5.4 mLを加え、50℃に保温した。5分後、別の窒素置換された20 mLシュレンク瓶に調製されたメタロセン[化合物X] 33.7 mgとメチルアルミノキサン(A1濃度が1.41 mol/Lのトルエン溶液を2.22 mL)を接触させた深緑色溶液を添加し、速やかに窒素ガスからエチレンガス10 L/hに切り替え、600 rpmの攪拌速度で、50℃、150分間重合させた後、イソブチルアルコール20 mLを添加し重合反応を停止させた。1 N塩酸30 mLを含むメタノール2 Lの中に重合混合液を注ぎ、一晚攪拌した。ガラスフィルターで濾別し、得られた白色ポリマーを減圧(10 Torr)下、80℃で10

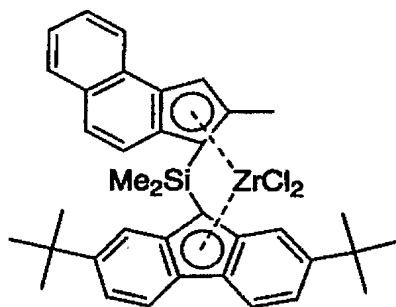
時間乾燥させ末端にアリルアルコールが導入されたポリエチレン 25.7 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定より得られた重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、29500 g/mol、数平均分子量 ( $M_n$ ) は、11200 g/mol であり、核磁気共鳴 (NMR) 分析の結果より、1 重合体鎖当たり 0.92 個のアリルアルコール由来の水酸基が存在することが確認された。

【0038】

[化合物 X]

【0039】

【化1】



【0040】

(ラジカル重合開始末端を有す末端エステル化ポリエチレンの製造)

上記により得られた末端水酸基含有ポリエチレン 20 g を、脱気窒素置換された 1 L 2 口ナスフラスコに入れ、乾燥トルエン 400 ml、トリエチルアミン 3.9 ml、2-ブロモイソブチリルブロミド 2.8 ml をそれぞれ添加し、80℃に昇温し、2時間加熱撹拌した。反応液をメタノール 2 L に注ぎ析出したポリマーをガラスフィルターで濾過した。このとき、ガラスフィルター上のポリマーをメタノール 100 ml で 3 回、1 N 塩酸 100 ml で 1 回、メタノール 100 ml で 2 回順次洗浄した。ポリマーを 50℃、10 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。1 H-NMR の結果、末端水酸基がエステル化されたポリマーを得た。

【0041】

[調製例 2]

(ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) の製造)

ジムロートと撹拌棒を取り付けた 500 mL ガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、調製例 1 で製造した末端エステル化ポリマー 15.0 g、メタクリル酸メチル (MMA) 45.3 ml、*o*-キシレン 50 ml を入れ、ゆっくり撹拌しながら 80℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅 (I) 167 mg、N, N, N', N''-ペンタメチルジエチルトリアミンの 2 M *o*-キシレン溶液 1.1 ml、*o*-キシレン 5.0 ml を混合させた均一溶液を重号器に導入し 120℃まで昇温し、450 rpm で撹拌させながら MMA の重合を開始した。4.5 時間後、粘度が上昇したためトルエン 200 ml を追加添加し、100℃で 1 時間撹拌した後、重合混合液をメタノール 2.0 L に注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、80℃、15 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。

核磁気共鳴 (NMR) 分析の結果より 65.3 wt % のメタクリル酸メチル重合体を有すポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) を得た。

【0042】

[調製例 3]

(ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-2) の製造)

ジムロートと撹拌棒を取り付けた 500 mL ガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、調製例 1 で示した方法で合成した末端エステル化ポリマー 77.0 g、メタクリル酸メチル (MMA) 86.9 ml、*o*-キシレン 324 ml を入れ、ゆっくり撹拌しながら

ら 80℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅 (I) 855 mg、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミンの 2 M o-キシレン溶液 5.4 ml、o-キシレン 5.0 ml を混合させた均一溶液を重号器に導入し 120℃まで昇温し、450 rpm で攪拌させながら MMA の重合を開始した。3.5 時間後、トルエン 200 ml を追加添加し、100℃で 1 時間攪拌した後、重合混合液をメタノール 2.0 L に注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、80℃、15 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。

#### 【0043】

核磁気共鳴 (NMR) 分析の結果より 39.1 wt % のメタクリル酸メチル重合体を有すポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-2) を得た。

#### 【0044】

##### [実施例 1]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100) 85 重量パーセントおよび三井化学製エチレンブテン共重合体 (登録商標 タフマー、グレード A4050) 10 重量パーセントおよび前記ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) 5 重量パーセントを混合し、東洋精機社製ラボプラスミルを用いて温度 200℃、時間 5 分、回転数 100 rpm の条件で混練した。得られた樹脂組成物を温度 200℃で加熱し、圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>、加圧時間 5 分の条件でプレスした後に急冷することにより、厚み 3 mm、幅 6 mm、長さ 12.6 mm の成形品 (E-1) を得た。得られた成形品 (E-1) にノッチを形成し、を ASTM D 256 に準じて測定したアイゾット衝撃強度は 378 J/m であり、半破壊であった。

#### 【0045】

##### [実施例 2]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100) 85 重量パーセントおよび三井化学製エチレンブテン共重合体 (登録商標 タフマー、グレード A4050) 10 重量パーセントおよび前記ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-2) 5 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に混合・成形を行い、成形品 (D-2) を得た。得られた成形品 (D-2) を ASTM D 256 に準じて測定したアイゾット衝撃強度 (23℃、ノッチ付き) は 382 J/m であり、半破壊であった。

#### 【0046】

##### [比較例 1]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100) 100 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に溶解・成形を行い、成形品 (E-3) を得た。得られた成形品 (E-3) にノッチを形成し、ASTM D 256 に準じて測定したアイゾット衝撃強度 (23℃、ノッチ付き) は 33 J/m であった。

#### 【0047】

##### [比較例 2]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100) 85 重量パーセントおよび三井化学製エチレンブテン共重合体 (登録商標 タフマー、グレード A4050) 15 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に混合・成形を行い、成形品 (D-4) を得た。得られた成形品 (E-4) にノッチを形成し、ASTM D 256 に準じて測定したアイゾット衝撃強度 (23℃、ノッチ付き) は 39 J/m であった。

#### 【0048】

以上の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物 (D) は、比較例に示したものよりも高い衝撃強度を示している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】衝撃強度に優れた乳酸系樹脂組成物および成形物の提供。

【解決手段】本発明は、乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状およびまたはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）を含んでなる樹脂組成物、および該樹脂組成物から得られる、衝撃強度の優れた成形物を調製する。

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社